



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101733097 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200910175337. 5

9.

(22) 申请日 2009. 12. 07

US 2786852 A, 1957. 03. 26, 全文.

US 2006/0100448 A1, 2006. 05. 11, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址 030001 山西省太原市 165 信箱

审查员 马玉

(72) 发明人 侯相林 唐明兴 陈铁牛 李学宽
齐永琴 杜明仙 吕占军 周立公

(74) 专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 李毅

(51) Int. Cl.

B01J 23/656 (2006. 01)

B01J 23/58 (2006. 01)

B01J 23/46 (2006. 01)

B01J 23/44 (2006. 01)

B01J 23/42 (2006. 01)

C07D 307/33 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1704160 A, 2005. 12. 07, 权利要求 1, 2,
说明书第 3 页第 1 段, 实施例 2.

CN 85100761 A, 1986. 09. 24, 权利要求 1, 2,

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

α -当归内酯制备 γ -戊内酯的催化剂及制
备方法和应用

(57) 摘要

一种 α -当归内酯制备 γ -戊内酯的催化剂,
其特征在于催化剂组成是:以氧化物计,活性
组分重量含量为 0.5%~15%,助催化剂重量含
量为 0.05%~20%,其余部分为载体。本发明具
有成本低,工艺简单,易于操作,产品收率高,生
产过程安全性好的优点。

1. 一种 α -当归内酯制备 γ -戊内酯的催化剂的应用,其特征在于包括如下步骤:

反应温度为 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$,压力为 $1 \sim 10\text{MPa}$,液时空速为 $1 \sim 8\text{h}^{-1}$,原料为 α -当归内酯和氢气,其中氢油体积比为 $100 \sim 1000$,反应的方式为间歇式或连续式;

所述的催化剂组成是:以氧化物计,活性组分重量含量为 $0.5\% \sim 15\%$,助催化剂重量含量为 $0.05\% \sim 20\%$,其余部分为载体;所述的活性组分为铑、铂或钯,所述的助催化剂为锰、钡、镁、钙中的至少一种,所述的载体为氧化硅或活性炭。

2. 如权利要求 1 所述的一种 α -当归内酯制备 γ -戊内酯的催化剂的应用,其特征在于所述的活性组分重量含量为 $2\% \sim 10\%$,助催化剂重量含量为 $1\% \sim 15\%$ 。

3. 如权利要求 1 所述的一种 α -当归内酯制备 γ -戊内酯的催化剂的应用,其特征在于反应温度为 $140 \sim 200^{\circ}\text{C}$,压力为 $3 \sim 6\text{MPa}$,液时空速为 $2 \sim 5\text{h}^{-1}$,氢油体积比为 $200 \sim 500$ 。

α -当归内酯制备 γ -戊内酯的催化剂及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于一种由 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的催化剂及制备方法和应用。

背景技术

[0002] γ -戊内酯 ($C_5H_8O_2$, $M_w = 100.10$), 化学名称为 4-羟基-3-戊烯酸内酯或 5-甲基-2(3H)-呋喃酮, 可以用作食用香精、有机合成中间体、高分子聚酯单体、车用燃料、粘合剂等应用于众多行业。在我国, 该品仅有小批量生产, 价格非常昂贵, 严重影响了该品的推广利用。

[0003] 目前 γ -戊内酯的制备方法主要是以乙酰丙酸为原料, 通过先非均相催化剂加氢后内酯化制得。刘道君等 (香料香精化妆品, 1999, 4, 1-4) 采用乙酰丙酸为原料, 经碱液中和、催化氢化和加酸内酯化三个过程制得 γ -戊内酯, 工艺过程复杂, 副反应多, 收率低。汤天曙 (香料香精化妆品, 1996, 4, 5-7) 报道了一种以乙酰丙酸为原料, 经酯化、微生物羰基还原及内酯化反应合成 γ -戊内酯的方法, 过程复杂, 菌种选育困难, 反应时间长, 副产物多, 收率仅达 61.1%。专利 WO 02074760 表明乙酰丙酸在贵金属催化剂作用下与 700 ~ 800psi 的氢气反应能够生成 γ -戊内酯, 收率可达 96%, 但采用贵金属导致工艺成本昂贵, 难于大规模生产。专利 US0254384 指出在超临界二氧化碳介质中, 该反应最高收率可达 99%, 但工艺需消耗大量二氧化碳, 且会产生少量 2-甲基四氢呋喃 (反应工艺下易生成过氧化物, 存在爆炸隐患)。

[0004] α -当归内酯 ($C_5H_8O_2$) 作为一种重要的化工中间体, 可由生物质基平台绿色化合物乙酰丙酸经分子内脱水制得。专利 200910073688.5 详细描述了 α -当归内酯的制备过程。以 α -当归内酯为原料, 经一步催化环内双键加氢即可制得 γ -戊内酯, 催化剂成本低, 工艺简单, 易于操作, 产品收率高。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种工艺简单, 易于操作, 产品收率高, 生产过程安全性好的由 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的催化剂及制备方法和应用。

[0006] 本发明催化剂以铈、铂或钯为活性组分, 以锰、钡、锆、镁、钙中的至少一种为助催化剂, 载体为氧化铝、氧化硅、硅铝复合氧化物或活性炭。

[0007] 本发明的催化剂组成是: 以氧化物计, 活性组分重量含量为 0.5% ~ 15%, 最好为 2% ~ 10%。助催化剂重量含量为 0.05% ~ 20%, 最好为 1% ~ 15%, 其余部分为载体。

[0008] 本发明的催化剂采用等体积浸渍法制备, 具体制备步骤如下:

[0009] (1)、将铈、铂或钯的可溶性盐与助催化剂的可溶性盐按催化剂组成配成混合溶液;

[0010] (2)、将 (1) 配好的混合溶液等体积浸渍到载体上;

[0011] (3)、将 (2) 所得催化剂在 90 ~ 120°C 下干燥 2 ~ 24h, 在 350 ~ 600°C 下焙烧 2 ~

24h, 即得所需催化剂。

[0012] 所述的铈、铂或钯的可溶性盐为硝酸盐、氯化盐、氯铂酸等。助催化剂锰、钡、锆、镁或钙的可溶性盐为硝酸盐或氯化盐。

[0013] 本发明还公开了由 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的工艺条件: 反应温度为 100 ~ 300°C, 优选 140 ~ 200°C; 压力为 1 ~ 10MPa, 优选 3 ~ 6MPa; 液时空速为 1 ~ 8h⁻¹, 优选 2 ~ 5h⁻¹; 原料为 α -当归内酯和氢气, 其中氢油体积比为 100 ~ 1000, 优选 200 ~ 500。反应的方式可为间歇式或连续式, 优选连续式。

[0014] 本发明的优点如下:

[0015] 工艺简单, 易于操作, 产品收率高, 生产过程安全性好。 α -当归内酯转化率可高达 99.8%, γ -戊内酯选择性高达 99.7%。

具体实施方式

[0016] 用下面实施例进一步说明本发明, 但发明并不受其限制。

[0017] 实施例 1 ~ 3:

[0018] 催化剂制备:

[0019] 将活性组分的硝酸盐与硝酸锰(或硝酸钡、硝酸锆)按催化剂组成配成混合溶液(催化剂的组成详见表一), 在室温下等体积浸渍到硅铝复合载体上, 于 90°C 烘箱中干燥 24h, 在 350°C 焙烧 24h, 即得实施例 1 ~ 3 化剂。 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的反应条件及结果见表一。

[0020] 实施例 4 ~ 9:

[0021] 催化剂制备:

[0022] 将活性组分的氯化盐与氯化锰(或氯化钡、氧氯化锆)按催化剂组成配成混合溶液(催化剂的组成详见表一), 在室温下等体积浸渍到氧化铝载体上, 于 120°C 烘箱中干燥 2h, 600°C 焙烧 2h 即得实施例 4 ~ 9 化剂。 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的反应条件及结果见表一。

[0023] 实施例 10 ~ 12:

[0024] 催化剂制备:

[0025] 将活性组分的氯化盐与氯化锰(或氯化钡、氧氯化锆)按催化剂组成配成混合溶液(催化剂的组成详见表一), 在室温下等体积浸渍到氧化硅载体上, 于 100°C 烘箱中干燥 12h, 400°C 焙烧 16h, 即得实施例 10 ~ 12 化剂。 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的反应条件及结果见表一。

[0026] 实施例 13 ~ 16:

[0027] 将活性组分的氯化盐与助催化剂的氯化盐按催化剂组成配成混合溶液(催化剂的组成详见表一), 在室温下等体积浸渍到活性炭载体上, 于 110°C 烘箱中干燥 9h, 400°C 焙烧 6h, 即得实施例 13 ~ 16 化剂。 α -当归内酯加氢制备 γ -戊内酯的反应条件及结果见表一。

[0028] 对比实施例 1, 2:

[0029] 用等体积浸渍法制备了 5% Pt/Al₂O₃, 5% Rh/C 催化剂, 具体制备方法同实施例 1 ~ 16, 反应条件详见表一。

[0030]

实施 例	催化剂组成	反应温 度 /°C	反应 压力 /MPa	空速 /h ⁻¹	氢油体积 比	α-当归内 酯转化率 /%	γ-戊内酯 选择性/%
1	15% Rh-0.05% MnO ₂ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	100	10	1	200	56.2	98.6
2	1% Pt-2% MnO ₂ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	300	10	8	100	59.6	65.6
3	10% Pd-2% MnO ₂ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	200	10	6	200	94.5	92.4
4	10% Rh-15% MnO ₂ /Al ₂ O ₃	180	5	5	200	93.2	98.5
5	10% Pt-10% MnO ₂ /Al ₂ O ₃	150	1	1	200	95.1	98.5
6	10% Pd-5% MnO ₂ /Al ₂ O ₃	250	5	3	300	98.5	99.4
7	5% Rh-2% CaO/Al ₂ O ₃	150	5	5	300	95.5	92.8
8	5% Pt-2% CaO/Al ₂ O ₃	150	7	3	300	94.6	99.5
9	5% Pd-2% CaO/Al ₂ O ₃	150	7	3	600	94.4	95.8
10	5% Rh-2% BaO/SiO ₂	300	1	2	300	97.6	96.5
11	5% Pt-2% BaO/SiO ₂	300	1	8	300	95.3	95.2
12	5% Pd-2% BaO/SiO ₂	300	1	8	300	95.4	99.1
13	5% Rh-2% ZrO ₂ -2% BaO/C	150	8	4	600	99.7	99.5
14	5% Pt-2% ZrO ₂ -2% BaO-2% BaO/C	150	6	4	800	98.1	96.5
15	5% Pd-2% MgO-2% BaO-2% CaO/C	250	5	4	1000	97.3	97.9
16	5% Rh-1% MnO ₂ -1% MgO-2% ZrO ₂ /C	150	5	4	100	99.8	99.7
对比 1	5% Pt/Al ₂ O ₃	150	5	4	300	87.5	88.6
对比 2	5% Rh/C	150	5	4	300	91.3	86.7